

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

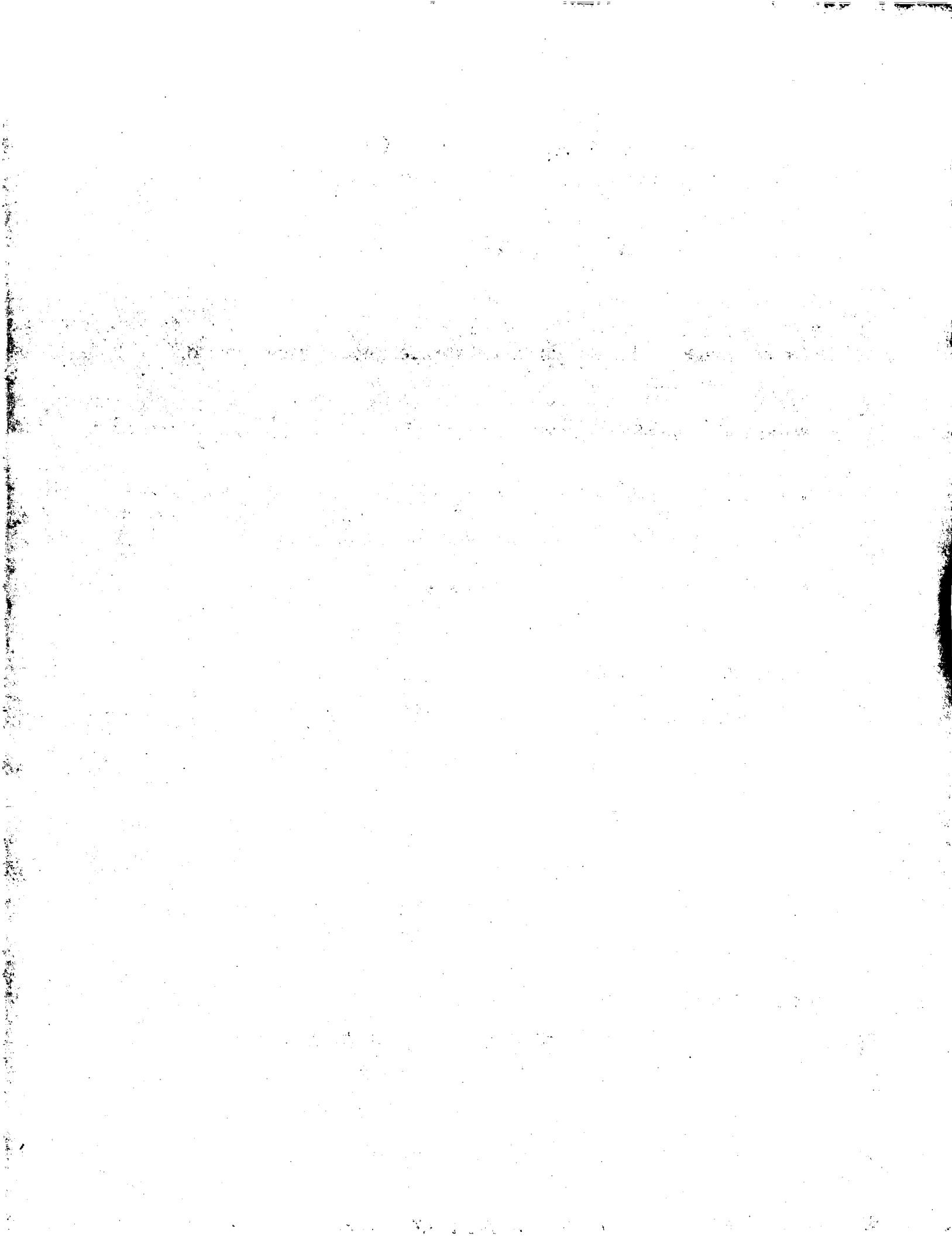
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## 日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT  
**09/890742**

21.02.00

E KV

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 2月 24日

REC'D 07 APR 2000

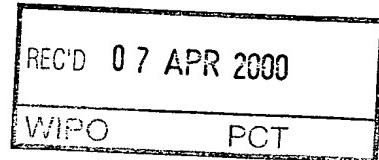
出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第046083号

WIPO PCT

出願人  
Applicant(s):

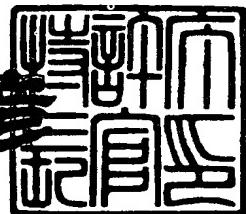
鐘紡株式会社  
カネボウ合纖株式会社



**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月 24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

**近藤 隆彦**

出証番号 出証特2000-3019050

【書類名】 特許願  
【整理番号】 ALM-A-0039  
【提出日】 平成11年 2月24日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 D04H 3/00  
B32B 27/00

【発明者】  
【住所又は居所】 山口県防府市鐘紡町4番1号 力ネボウ合纖株式会社内  
【氏名】 山川 幸夫

【発明者】  
【住所又は居所】 山口県防府市鐘紡町4番1号 力ネボウ合纖株式会社内  
【氏名】 古谷 太多司

【発明者】  
【住所又は居所】 山口県防府市鐘紡町4番1号 力ネボウ合纖株式会社内  
【氏名】 川端 栄志

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪市北区梅田1丁目2番2号 力ネボウ合纖株式会社  
内  
【氏名】 田中 豊

【特許出願人】  
【識別番号】 000000952  
【氏名又は名称】 鐘紡株式会社

【特許出願人】  
【識別番号】 596154239  
【氏名又は名称】 力ネボウ合纖株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100104640

【弁理士】  
【氏名又は名称】 西村 陽一

【電話番号】 (06)6261-9944

【選任した代理人】

【識別番号】 100104662

【弁理士】

【氏名又は名称】 村上 智司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 058643

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9605297

【包括委任状番号】 9607962

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリウレタン弹性纖維不織布及びその製造方法並びにそのポリウレタン弹性纖維不織布を使用した合成皮革

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリウレタン系弹性纖維フィラメントが相互に溶融接着されたポリウレタン弹性纖維不織布において、

引張伸度が100%以上、50%伸長回復率が75%以上、目付当りの引裂強度が5.5gf以上であることを特徴とするポリウレタン弹性纖維不織布。

【請求項2】 ショアーA硬度が92以上の熱可塑性ポリウレタン弹性体を150ppm以下に脱水後、溶融紡糸すると共に高速気流に随伴させて噴射し、ビカット軟化温度より35℃以上低い温度下でシート状に堆積、積層するようにしたポリウレタン弹性纖維不織布の製造方法。

【請求項3】 ポリウレタン系弹性纖維フィラメントが相互に溶融接着されたポリウレタン弹性纖維不織布からなる基材層の上に合成樹脂シートからなる表皮層を積層した合成皮革において、

引張伸度が100%以上、50%伸長回復率が75%以上、目付当りの引裂強度が2.5gf以上であることを特徴とする合成皮革。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、ポリウレタン系弹性纖維フィラメントが相互に熱溶着されたポリウレタン弹性纖維不織布及びその製造方法並びにそのポリウレタン弹性纖維不織布を使用した合成皮革、特に、優れた伸縮性能と高い引裂強度とを備えたポリウレタン弹性纖維不織布及びその製造方法並びにそのポリウレタン弹性纖維不織布を使用した合成皮革に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリウレタン系弹性纖維フィラメントからなるポリウレタン弹性纖維不織布のうち、いわゆる「メルトブロー紡糸方法」によって製造されるポリウレタン弹性

繊維不織布は、優れた伸縮性と柔軟性並びに通気性を有しており、従来から紙オムツのサイドバンド、救急絆創膏の基布、使い捨て手袋等のような比較的人体の動きへの追随が要望される分野、或いはスポーツ衣料・伸縮性中綿などのアウターフィールなどの比較的ソフトな伸縮性を要望される分野に使用されている。

## 【0003】

また、特開平6-293117号公報には、この種のポリウレタン弹性纖維不織布を合成皮革用の基材として使用することで、伸縮性に優れた合成皮革が得られることが開示されており、こういった合成皮革を靴、鞄、袋物、家具、インテリア、カーシート、衣服などの材料として使用することが提案されている。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このようなポリウレタン弹性纖維不織布は、上述したように、優れた伸縮性と柔軟性を備えているものの、一般的に引裂強度が小さいため、例えば、合成皮革の基材として使用した場合、合成皮革にとって重要な基本物性であるところの十分な引裂強度を確保することができず、合成皮革を使用する用途によっては、実用に耐える製品が得られないといった問題がある。

## 【0005】

そこで、この発明の課題は、優れた伸縮性能を備えていると共に高い引裂強度を兼ね備えたポリウレタン弹性纖維不織布及びその製造方法並びにそのポリウレタン弹性纖維不織布を使用した合成皮革を提供することにある。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段及びその効果】

上記の課題を解決するため、この発明は、ショアーA硬度が92以上の熱可塑性ポリウレタン弹性体を150ppm以下に脱水後、溶融紡糸すると共に高速気流に随伴させて噴射し、ビカット軟化温度より35℃以上低い温度下でシート状に堆積、積層することによって製造される、引張伸度が100%以上、50%伸長回復率が75%以上、目付当りの引裂強度が5.5g/f以上である、ポリウレタン系弹性纖維フィラメントが相互に溶融接着されたポリウレタン弹性纖維不織布を提供するものである。

## 【0007】

上述したように、本発明のポリウレタン弹性纖維不織布は、基本的にメルトブロー紡糸方法によって製造される。メルトブロー紡糸の一般的な方法を簡単に説明すると、以下のようになる。即ち、溶融した熱可塑性ポリマーを1列に配したノズル孔に導き、そのノズル孔より連続的に溶融ポリマーを押し出し、そのノズル孔群の両側に配したスリットから高温気体を高速で噴射し、その気体エネルギーでノズル孔より押し出されたポリマーを細化・冷却して連続フィラメントを形成させ、次いでその連続フィラメント群を移動するコンベアネット上などに集積、積層し、フィラメント自体が有する自己接着性によってフィラメント相互を接着させるのである。

## 【0008】

本発明の第1の特徴は、熱可塑性ポリマーとして、ショアーA硬度が92以上の硬い熱可塑性ポリウレタンを使用することで、溶融紡糸されたフィラメント自体の強度を大きくする点にある。ショアーA硬度とは、比較的柔らかい物質の硬さの基準で、その範囲は0から100の値で表示される。一方、比較的硬いウレタンはショアーダ硬度で表示され、現在、工業生産可能な熱可塑性ポリウレタンは、ショアーダ硬度で70からショアーダ硬度で75程度の製品である。従って、本発明における「ショアーダ硬度が92以上の熱可塑性ポリウレタン」とは、その上限硬度がショアーダ硬度にして75程度までの熱可塑性ポリウレタンを意味している。

## 【0009】

一般的な熱可塑性ポリウレタンは、ソフトセグメント部分を形成する比較的高分子量のポリオール成分、ハードセグメント部分を形成する低分子量ジオール及びジイソシアネート化合物などを反応させて製造されるが、本発明で使用するショアーダ硬度が92以上の熱可塑性ポリウレタンは、ハードセグメント部分が比較的多いポリウレタンであり、硬さの目安となる、ポリマー中の窒素含有量がほぼ4重量%以上のものがこれに相当する。

## 【0010】

また、ポリウレタンのソフトセグメント成分としては、エーテル系、エステル

系、カーボネート系などが挙げられるが、本発明ではいずれの組成のものを使用してもよい。また、ジイソシアネート化合物としては、4, 4' -ジフェニール・メタン・ジイソシアネート(MDI)に代表される芳香族化合物、或いはヘキサメチレンジイソシアネートに代表される脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられるが、本発明ではいずれの化合物を使用することもできる。

## 【0011】

また、ヒンダードフェノール系、各種アミン系の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系の紫外線吸収剤、アミドワックス、モンantan酸ワックス等の平滑剤、各種カルボジイミド化合物等の加水分解防止剤、酸化チタン、ベンガラ等の各種顔料、ガス黄変防止剤等のポリマー添加剤を必要に応じて添加してもよい。

## 【0012】

また、ポリマーの重合方法としては、連続溶融重合、バットキュアー方法、ベルト方法、ニーダー方法などの種々の方法があるが、本発明ではいずれの重合方法を使用してもさしつかえない。

## 【0013】

熱可塑性ポリウレタンの硬度は、基本的には、上述した各組成の配合比率に依存するが、同じ配合比率であってもハードセグメント部分とソフトセグメント部分の比率、ハードセグメント部分の長さ、相分離状態等によってその硬度が変化する。本発明で使用する熱可塑性ポリウレタンは、ハードセグメント部分が長くてその割合が多く、しかも、ビカット軟化温度の高いポリウレタンが望ましい。具体的には、上述したように、ショアーA硬度が92以上で、ビカット軟化温度が120℃以上の熱可塑性ポリウレタンを使用することが望ましい。

## 【0014】

本発明の第2の特徴は、メルトブロー紡糸する前に、熱可塑性ポリウレタンの水分率を150ppm以下、好ましくは110ppm以下、より好ましくは70ppm以下にまで脱水した後、溶融する点にあり、その理由は、以下のとおりである。

## 【0015】

本発明で使用する「ショアーA硬度が92以上の硬い熱可塑性ポリウレタン」は、従来のメルトブロー不織布に使用していた熱可塑性ポリウレタンに比べて融点が高く、溶融粘度が著しく高いという特性を備えている。例えば、ショアーA硬度が85の熱可塑性ポリウレタンを190℃で測定した溶融粘度は5000～50000ポイズ程度であるのに対して、本発明で使用する熱可塑性ポリウレタンは10万～100万ポイズである。

#### 【0016】

ところで、メルトブロー紡糸では、加熱エアーによって溶融ポリマーを適度な纖維径まで引き延ばすため、ポリウレタンの組成に拘わらず、ノズルから押し出す際の溶融粘度を著しく低下させる必要がある。従って、本発明で使用する高粘度の熱可塑性ポリウレタンをメルトブロー紡糸しようとすると、著しく高温で紡糸しなければならないが、熱可塑性ポリウレタンを高温で溶融すると熱分解が激しくなるといった問題がある。一般的に、ウレタン結合は230℃を超えると、分解が激しくなることが知られており、熱分解の激しい条件下で熱可塑性ポリウレタンのメルトブロー紡糸を実施すると、最悪の状態では、ノズルから押し出された溶融ポリマーが発泡してフィラメントを形成しなくなる。

#### 【0017】

また、熱分解が比較的少ない条件下では、糸切れすることなく不織布を採取することができるが、引張強度等が低下して力学的物性の悪い不織布となる。このような力学的物性の低下が起こる原因是、熱可塑性ポリウレタンが溶融中に化学変化して分子量の低下またはフィラメント形成後のハードセグメント部分の結晶化・再配列等が十分でないためであると推定される。

#### 【0018】

そこで、本発明においては、メルトブロー紡糸を行う前に熱可塑性ポリウレタンの水分率を150ppm、好ましくは110ppm以下、より好ましくは70ppm以下に下げるにより、高硬度ポリマーを使用することに伴って発生する、上述したような悪影響を最小限に抑えるようにしたのである。

#### 【0019】

本発明の第3の特徴は、ビカット軟化温度より35℃以上低い温度下でフィラ

メントをシート状に堆積、積層する点にあり、その理由は、以下の通りである。

#### 【0020】

本発明で使用する熱可塑性ポリウレタンをメルトブロー紡糸することによって得られるポリウレタン弹性纖維不織布は、フィラメント相互の接着が引張強度のみならず引裂強度にも大きく影響するといった現象がみられた。必ずしも全てがこのように挙動するわけではないが、通常、フィラメント相互の接着力を強化すると、引張強度は増加するのに対して引裂強度は低下する。従って、引張強度及び引裂強度双方のバランスがよい不織布を得るには、このフィラメント相互の接着力を最適化することが必要になる。

#### 【0021】

フィラメント相互の接着力をコントロールする最も有効な方法は、ノズルから押し出した溶融ポリマーを高温气体流で細化・冷却しながらコンベアネット上に集積・積層する際におけるフィラメントの集積点温度をコントロールすることにある。この集積点温度は、溶融温度、高温气体の温度、或いは流量などによって変化するが、最も影響の大きい条件は、ノズルからコンベアネットまでの距離である。即ち、他の条件が同じであればノズル～ネット間距離を大きくすればフィラメントの集積点温度は低くなる。また、コンベアネット下において加熱エアーを吸引することも、フィラメントの集積点温度をコントロールする重要な条件となる。即ち、コンベアネット下における加熱エアーの吸引量が大きいほど、集積点温度は低下する。なお、吸引量は加熱エアー流量の2倍以上、より好ましくは3倍以上に設定する。

#### 【0022】

この集積点温度は、ウレタンポリマーのビカット軟化温度を基準に設定することができる。即ち、ビカット軟化温度より高い状態で集積すると、フィラメントの固化が不十分なため、フィルムライクな不織布になり、ビカット軟化温度以下に冷却した場合は、ビカット軟化温度との差にほぼ比例して、フィラメント相互の接着力は低下する。

#### 【0023】

従って、本発明では、この温度差を35℃以上にまで冷却した後、集積・積層

することで、引張強度をある程度の値に抑える代わりに、5.5 g f 以上の高い引裂強度を確保するようにしたのである。なお、積層加工、柔軟加工、熱処理加工、エンボス加工等の各種後加工を施すことによって、さらに引裂強度を高めることが可能となる。

#### 【0024】

上述したように、本発明の高い引裂強度を有する不織布は、高硬度のウレタンポリマーを、化学変化を最小限にした状態でメルトプロー紡糸し、集積する際のフィラメントの接着力を比較的弱くして、不織布を構成するフィラメント自体の自由度を大きく保つといった方法により得ることができる。フィラメント自体の自由度を保つことにより引裂強度が向上する理由は、切断しようとする部分に多くのフィラメントが関与し、応力の1点集中が起こらないためであると推定される。

#### 【0025】

なお、本発明のポリウレタン弹性纖維不織布を構成するフィラメントの纖維径は、5～50 μm程度が望ましい。纖維径が細いほど柔軟な不織布となるが、纖維径が5 μm以下になると、引裂強度が低下するからである。

#### 【0026】

本発明のポリウレタン弹性纖維不織布は、これを基材としてその表面にウレタン弹性体等の表皮層を貼り付けることにより、引張伸度が100%以上、50%伸長回復率が75%以上、目付当りの引裂強度が2.5 g f 以上、好ましくは3.0 g f 以上である、優れた伸縮性能と高い引裂強度とを兼ね備えた合成皮革を実現することができる。なお、不織布の目付は、通常、2.5～500 g/m<sup>2</sup>程度であるが、合成皮革の基材として使用する場合は、50～400 g/m<sup>2</sup>程度のものが適している。

#### 【0027】

通常の合成皮革は、非伸縮性纖維質からなる織編物・不織布等にポリウレタンからなる表皮層を貼り付けた構造であり、このような合成皮革は主として2種類の製造方法で製造される。第1の方法は、基材となる纖維質層の上に塗布したウレタン溶液からウレタン層を水中で再生させる湿式法であり、第2の方法は、別

工程で製造した表皮層に接着剤を塗布し、次いでそれを基材となる纖維質層に貼り付ける方法で代表される乾式法である。この2種類の方法のうち、本発明の合成皮革の製造には乾式法が適している。なお、乾式法によって製造された合成皮革は、一般的に、0.3～1.5mm程度の厚みを有する纖維質基材の上に、厚み20～150μm程度の接着層を介して、厚みが10～70μm程度のポリウレタン系表皮層が強固に接着された構造となっている。

## 【0028】

本発明の合成皮革に使用される表皮層は、表皮用ウレタン樹脂溶液を紋付き離型紙に塗布し、ドライオーブン中で乾燥して製造する方法、或いは表皮用ポリウレタン樹脂のスラリー状液又は分散液を乾燥・凝固させてスポンジ状に仕上げる方法などで製造される。

## 【0029】

基材となるポリウレタン弹性纖維不織布と表皮層との接着には、一般的に使用されている反応性を有するポリウレタン樹脂と架橋剤と反応促進剤とを主成分とした接着剤溶液を使用することができるが、これらの接着剤溶液の中で、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)などのウレタンに強い溶解性を有する極性溶剤のみを使用した接着剤溶液は本発明のウレタン弹性纖維不織布を容易に溶解させて望ましくない。

## 【0030】

本発明においては、ウレタンを溶解させない水系接着剤、或いはウレタンを膨潤させるが溶解させない、メチルエチルケトン(MEK)、トルエン系などの溶剤を使用した接着剤溶液や、これらとDMFまたはDMAcとの混合系溶剤を使用した接着剤溶液が望ましく、溶剤を全く使用することなく接着することのできるウレタン系ホットメルト接着剤は本発明に特に好適である。なお、ホットメルト接着剤には、溶融状態で接着部に塗布し、それが固化するまでに接着させるスプレーイタイプと、フィルム状態または不織布状態にある固体の接着剤を接着部分に挟み込み、加熱して溶融接着させるタイプとがあるが、いずれのタイプを採用してもよい。

## 【0031】

また、本発明の合成皮革は表皮層を貼り付ける前のウレタン弹性纖維不織布に、熱プレス加工、ニードルパンチ加工、揉み加工或いは弹性ポリマー溶液を含浸させる加工などを施して不織布の物性を改良した後、表皮層を接着加工してもよい。

#### 【0032】

本発明の合成皮革は、例えば、以下のようにして製造することができる。まず、紋付き離型紙に表皮用ウレタン樹脂溶液をコーティングで $50\sim200\text{ g/m}^2$ 程度塗布した後、熱オーブンで乾燥する。次に、この表皮層にウレタン系接着剤溶液を $100\sim300\text{ g/m}^2$ 程度塗布し、溶剤を十分嵌挿させた後、圧着ローラーによって、フィードされてきたポリウレタン弹性纖維不織布を重ねてニップし、ポリウレタン弹性纖維不織布の中に接着剤を適当に押し込んで、そのままの状態でエージングして反応性接着剤を反応させた後、離型紙を取り除いて巻き取る。なお、接着剤の反応が不足している場合は、 $60\sim100^\circ\text{C}$ のエージング加工にて反応を完結させる。なお、本発明で使用する表皮層並びに接着剤は、ともに良好な伸縮性と優れた透湿性を有する材料を選択するのが望ましい。

#### 【0033】

本発明の合成皮革は、ウレタン伸縮性不織布、接着剤層、表皮層からなる三層構造であるが、このような構造の合成皮革の引張伸度、伸長回復率、引裂強度などの物性には、基材となる纖維質層の物性が大きく寄与する。例えば、類似構造で伸縮性を有する合成皮革としては、伸縮性を有するナイロントリコットや伸縮性織物を基材として、それに表皮層を貼り合わせた合成皮革などが知られているが、これらの合成皮革は、ナイロンフィラメント製品の特徴である大きい引張強度や高い引裂強度を備えているが、引張伸度が小さく、伸長回復率が著しく低くなるといった欠点がある。これに対して、本発明の合成皮革は、優れた伸縮性と目当たり $2.5\text{ g f}$ 以上という大きい引裂強度を備えている。

#### 【0034】

合成皮革においては、目当たり $2.5\text{ g f}$ 以上の引裂強度が必要とされているが、その理由は、合成皮革を靴用途或いはシート・家具用途などに使用した際の耐久性にある。例えば、ピンホールが形成されると、引裂強度の小さい合成皮

革ではそこから破れが容易に拡大してしまうが、引裂強度が目付当たり2.5 gf以上、好ましくは3.0 gf以上ある合成皮革では、そのピンホールから破れが拡大するといった現象が生じないからである。

## 【0035】

本発明の合成皮革は、従来の合成皮革では不可能であった鮮明なエンボス加工が可能であり、一旦形成されたエンボス印は激しい伸長回復を繰り返してもその鮮明さが消滅することがないと共に、極めて小さい曲率にまで加工が可能で、その加工された形態は激しい外力が加わっても損なわれることはないという驚くべき性能を備えている。このような驚くべき性能は、本発明のポリウレタン弹性繊維不織布が持つどのような形態にも追随できる適度な柔軟性と比較的硬いポリウレタンが有するハードセグメント部分の優れた熱セット性の反映であると推定される。

## 【0036】

本発明の合成皮革は、上述したような優れた伸縮性と柔軟性を利用して、テニス、ゴルフ、陸上競技などに使用するスポーツシューズ等の用途に適しており、エンボス加工性、一体成型性などの特徴を生かして、家具用途、シート材用途などにも使用することができる。また、その柔軟性と伸縮性に加え、優れたドレープ性を生かしたアウターウェアなどの衣料用途にも適しているといえる。

## 【0037】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0038】

## (実施例1)

両末端が水酸基の分子量2000のポリブチレンアジペート(PBA)、4,4'-ジフェニール・メタン・ジイソシアネート(MDI)及び1,4-ブタジオール(BD)を、PBA/MDI/BD=80/59/17.5の重量比率で混合し、2軸重合機を用いてワンショット方式で溶融重合することにより、シヨアーA硬度が95、ビカット軟化温度が120℃の熱可塑性ポリウレタンを得

た。そして、この熱可塑性ポリウレタンを、松井製作所（株）のホッパードライヤーを用いて、窒素雰囲気下、乾燥温度100℃で6時間脱水・乾燥した。この熱可塑性ポリウレタンの水分率をカールフィッシャー方法で測定すると、100 ppmであった。また、ポリマー中の窒素含有量は4.22重量%であった。

## 【0039】

次に、この熱可塑性ポリウレタンを溶融した後、0.5mmφノズルを2mmピッチに配したメルトブロー紡糸設備に導き、ノズルホール当たり0.36g/分の条件で押し出し、ノズルの両側から吹き出す加熱エアー（236℃、9.2Nl/cm/分）にて細化・固化することによって、纖維径が約20μmのフィラメントを形成し、このフィラメントをノズルから20cm離れた位置にある移動コンベアネット上に吹き付けると共にコンベアネットの直下に設けられた吸引装置によって加熱エアーの3倍の吸引量（吸引速度=6m/s）で吸引することで、目付が90g/m<sup>2</sup>のウレタン弹性纖維不織布を得た。なお、このときの紡糸温度は234℃、コンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は80℃であり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は40℃であった。フィラメント集積点温度は、日本アビオニクス株式会社製の赤外線熱画像装置「Neo Thermo TVS-610」によって測定した。

## 【0040】

## (実施例2)

重量比率がPBA/MDI/BD=66/82/26.5、ショア-A硬度が97（ショア-D硬度が64）、ビカット軟化温度が125℃である熱可塑性ポリウレタンを使用した点を除いて、実施例1と同様の方法で目付が90g/m<sup>2</sup>のウレタン弹性纖維不織布を得た。なお、このときの紡糸温度は245℃、加熱エア温度は247℃、加熱エア風量は9.2Nl/cm/分、コンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は81℃であり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は44℃であった。また、使用した熱可塑性ポリウレタンのポリマー中の窒素含有量は5.26重量%であった。

## 【0041】

## (実施例3)

実施例1において使用した熱可塑性ポリウレタンを、実施例1と同様のホッパーードライヤーを用いて窒素雰囲気下、乾燥温度100℃で8時間脱水・乾燥してポリマーの水分率を70 ppmにした後、実施例1と同一条件で、目付が180 g/m<sup>2</sup>のウレタン弹性纖維不織布を製造した。なお、このときのコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は80℃であり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は40℃であった。

## 【0042】

## (実施例4)

実施例1において使用した熱可塑性ポリウレタンを、実施例1と同様のホッパーードライヤーを用いて窒素雰囲気下、乾燥温度100℃で4時間脱水・乾燥してポリマーの水分率を150 ppmにした後、実施例1と同一条件下で、目付が180 g/m<sup>2</sup>のウレタン弹性纖維不織布を製造した。なお、このときのコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は80℃であり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は40℃であった。

## 【0043】

## (実施例5)

ノズルと移動コンベアネット間の距離を25 cmとした点を除いて、実施例3と同一の製造条件下で、目付が150 g/m<sup>2</sup>のウレタン弹性纖維不織布を製造した。なお、このときのコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は85℃であり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は35℃であった。

## 【0044】

## (実施例6)

ノズルと移動コンベアネット間の距離を30 cmとした点を除いて、実施例3と同一の製造条件下で、目付が150 g/m<sup>2</sup>のウレタン弹性纖維不織布を製造した。なお、このときのコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は80℃であり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は40℃であった。

## 【0045】

## (実施例7)

ノズルと移動コンベアネット間の距離を35cmとした点を除いて、実施例3と同一の製造条件下で、目付が $150\text{ g/m}^2$ のウレタン弹性纖維不織布を製造した。なお、このときのコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は78°Cであり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は42°Cであった。

## 【0046】

## (実施例8)

分子量2000のポリヘキサメチレンカーボネートジオール(PC)、4,4'-ジフェニール・メタン・ジイソシアネート(MDI)及び1,4-ブタンジオール(BD)を、PC/MDI/BD=66/92/30の重量比率で混合し、2軸重合機を用いてワンショット方式で溶融重合することにより、ショアーA硬度が98(ショアード硬度70)、ビカット軟化温度が137°Cの熱可塑性ポリウレタンを得た。そして、この熱可塑性ポリウレタンを、松井製作所(株)のホッパードライヤーを用いて、窒素雰囲気下、乾燥温度100°Cで10時間脱水・乾燥した。この熱可塑性ポリウレタンの水分率をカールフィッシュナー方法で測定すると、50ppmであった。また、ポリマー中の窒素含有量は5.48重量%であった。

## 【0047】

次に、この熱可塑性ポリウレタンを溶融した後、0.5mmφノズルを2mmピッチに配したメルトブロー紡糸設備に導き、ノズルホール当たり0.45g/分の条件で押し出し、ノズルの両側から吹き出す加熱エアー(248°C、9.2Nl/cm/分)にて細化・固化することによって、纖維径が約20μmのフィラメントを形成し、このフィラメントをノズルから20cm離れた位置にある移動コンベアネット上に吹き付けて、目付が $250\text{ g/m}^2$ のウレタン弹性纖維不織布を得た。なお、このときの紡糸温度は247°C、コンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は82°Cであり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は55°Cであった。

## 【0048】

## (比較例1)

特開昭59-223347号公報に記載された実施例1と同条件で、水酸基価102のポリテトラメチレングリコール(PTMG)、MDI及び1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン(BHEB)を、PTMG/MDI/BHEB=5548/1953/499の重量比率で混合し、ニーダー方法で重合することにより、ショアーア硬度が82、ビカット軟化温度が90℃の熱可塑性ポリウレタンを得た。そして、この熱可塑性ポリウレタンを、実施例1と同様に、水分率が100ppmになるまで脱水・乾燥した後、実施例1と同様の方法で、目付が90g/m<sup>2</sup>のウレタン弹性纖維不織布を製造した。なお、このときの紡糸温度は215℃、加熱エア温度は217℃、加熱エア風量は9.2Nl/cm/分、コンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は75℃であり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は15℃であった。また、ポリマー中の窒素含有量は2.73重量%であった。

## 【0049】

## (比較例2)

特開平6-293117号公報に記載された実施例1と同条件で、水酸基化56のPBA、MDI及びBDを、PBA/MDI/BD=1160/660/179の重合比率で混合し、ニーダー方法で重合することにより、ショアーア硬度が88、ビカット軟化温度が105℃の熱可塑性ポリウレタンを得た。そして、この熱可塑性ポリウレタンを、実施例1と同様に、水分率が100ppmになるまで脱水・乾燥した後、実施例1と同様の方法で、目付が90g/m<sup>2</sup>のウレタン弹性纖維不織布を製造した。なお、このときの紡糸温度は225℃、加熱エア温度は227℃、加熱エア風量は9.2Nl/cm/分、コンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は78℃であり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は27℃であった。また、ポリマー中の窒素含有量は3.69重量%であった。

## 【0050】

## (比較例3)

実施例1で使用した熱可塑性ポリウレタンを、松井製作所(株)のホッパーD

ライヤーを用いて、窒素雰囲気下、乾燥温度100℃で2.5時間脱水・乾燥することにより、カールフィッシュナー方法で測定した水分率が220 ppmの乾燥ポリマーを得た。そして、この乾燥ポリマーを用いて、紡糸温度及び加熱エア温度を5℃下げた以外は実施例1と同一の製造条件下で、目付が $180\text{ g/m}^2$ のウレタン弹性纖維不織布を製造した。なお、このときのコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は80℃であり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は40℃であった。

## 【0051】

## (比較例4)

実施例1で使用した熱可塑性ポリウレタンを、松井製作所(株)のホッパー ライヤーを用いて、窒素雰囲気下、乾燥温度100℃で2時間脱水・乾燥することにより、カールフィッシュナー方法で測定した水分率が350 ppmの乾燥ポリマーを得た。そして、この乾燥ポリマーを使用し、実施例1と同様にメルトプローナ紡糸を行おうとしたが、ノズルから押し出された溶融ポリマーの発泡が激しく、糸切れてしまい不織布を製造することができなかった。

## 【0052】

## (比較例5)

ノズルと移動コンベアネット間の距離を10cmとした点を除いて、実施例3と同一の製造条件下で、目付が $150\text{ g/m}^2$ のウレタン弹性纖維不織布を製造した。なお、このときのコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は105℃であり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は15℃であった。

## 【0053】

## (比較例6)

ノズルと移動コンベアネット間の距離を15cmとした点を除いて、実施例3と同一の製造条件下で、目付が $150\text{ g/m}^2$ のウレタン弹性纖維不織布を製造した。なお、このときのコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は94℃であり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は26℃であった。

## 【0054】

上述した各実施例及び各比較例について、引張強度、引張伸度、引裂強度及び50%伸長回復率を測定し、その結果を表1及び表2に示した。なお、熱可塑性ポリウレタンのビカット軟化温度はJIS K 7206、熱可塑性ポリウレタンのショア-A硬度（ショア-D硬度）はJIS K 6301、不織布の目付はJIS L 1096 6.4、引張強度及び引張伸度はJIS L 1096 6.12.1 B（試料巾2cm、つかみ間隔5cm、引張速度20cm/min）、50%伸張回復率はJIS L 1096 6.13.1 A（試料巾2cm、つかみ間隔5cm、引張・回復速度20cm/min、1回目の50%伸張後静止することなく直ちに回復させ、次いで、静止させることなく2回目の50%伸張をさせる）、引裂強度はJIS L 1085 5.5 A-1（シングルタング方法）、剛軟度はJIS L 1096 6.19.1 A（45度カンチレバー法）に記載の方法でそれぞれ測定した。

## 【0055】

## 【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ポリマー成分比率(重量比)	PBA/MDI/BD 80/59/17.5	PBA/MDI/BD 66/82/26.5	PBA/MDI/BD 80/59/17.5	PBA/MDI/BD 80/59/17.5	PBA/MDI/BD 80/59/17.5	PBA/MDI/BD 80/59/17.5	PBA/MDI/BD 80/59/17.5	PC/MDI/BD 66/92/30
ショア-A硬度	95	97	95	95	95	95	95	98
ビカット軟化温度[°C]	120	125	120	120	120	120	120	137
水分率 [ppm]	100	100	70	150	70	70	70	50
繊維温度[°C]	234	245	234	234	234	234	234	247
加熱工ア温度[°C]	236	247	236	236	236	236	236	248
加熱工ア風量[Nl/cm/分]	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
集積点温度[°C]	80	81	80	80	85	80	78	82
温度差[°C]	40	44	40	40	35	40	42	55
目付[g/m <sup>2</sup> ](%)	90	90	180	180	150	150	150	250
引張強度[gf/2cm/目付]	(31) 17	(31) 20	(31) 18	(31) 21	(31) 23	(31) 22	(31) 19	(31) 20
物引張伸度[%]	(31) 310	(31) 150	(31) 310	(31) 320	(31) 364	(31) 340	(31) 290	(31) 139
引裂強度[gf/目付]	(97) 7.0	(97) 12.0	(97) 7.0	(97) 6.0	(97) 7.5	(97) 8.0	(97) 11.0	(97) 10.2
性50%伸張回復率[%]	(31) 92	(31) 82	(31) 94	(31) 92	(31) 92	(31) 91	(31) 90	(31) 11.9
剛軟度[mm]	(97) 59	(97) 75	(97) 85	(97) 84	(97) 80	(97) 80	(97) 80	(97) 76
	(31) 43	(31) 68	(31) 75	(31) 76	(31) 69	(31) 68	(31) 69	(31) 150以上

特平11-046083

【0056】

【表2】

	比較例1 PTMG/MDI/BHEB 5548/1953/499	比較例2 PBA/MDI/BD 1160/660/179	比較例3 PBA/MDI/BD 80/59/17.5	比較例4 PBA/MDI/BD 80/59/17.5	比較例5 PBA/MDI/BD 80/59/17.5	比較例6 PBA/MDI/BD 80/59/17.5
成 分 比 率 (重 量 比)						
シリコーン A 硬 度	82	88	95	95	95	95
ビ リ ッ ツ 軟 化 温 度 [ °C ]	90	105	120	120	120	120
水 分 率 [ ppm ]	100	100	220	350	70	70
製 造 紡 糸 温 度 [ °C ]	215	225	229	-	234	234
加 热 工 ア 温 度 [ °C ]	217	227	231	-	236	236
加 热 工 ア 風 量 [ Nl/cm³/分 ]	9.2	9.2	9.2	-	9.2	9.2
集 積 点 温 度 [ °C ]	75	78	80	-	105	94
温 度 差 [ °C ]	15	27	40	-	15	26
目 付 [ g/m² ]	90	90	180	-	150	150
引 張 強 度 [ gf/2cm/目付 ] [ % ]	(77) (3)	14 12	20 18	20 18	-	35 32
物 引 張 伸 度 [ % ]	(77) (3)	600 580	410 400	250 240	-	32 27
引 裂 強 度 [ gf/目付 ]	(77) (3)	3.0 3.0	4.0 4.0	4.4 4.4	-	4.2 4.5
性 50%伸張回復率 [%]	(77) (3)	95 95	93 93	90 90	-	93 92
剛 軟 度 [ mm ]	(77) (3)	23 21	34 30	83 75	-	80 69
						71

## 【0057】

表1から分かるように、ショアーア硬度が92以上、水分率が150 ppm以下の熱可塑性ポリウレタンを使用し、熱可塑性ポリウレタンのビカット軟化温度とコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度との差が35℃以上となるような条件下で製造された実施例1～8のポリウレタン弹性纖維不織布は、引張伸度が100%以上、引裂強度が目付当り5.5 gf以上、50%伸長回復率が75%以上であり、優れた伸縮性と高い引裂強度を備えている。

## 【0058】

一方、表2から分かるように、水分率が150 ppm以下ではあるが、ショアーア硬度が92以下である熱可塑性ポリウレタンを使用し、熱可塑性ポリウレタンのビカット軟化温度とコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度との差が35℃以下になるような条件下で製造された比較例1及び比較例2のポリウレタン弹性纖維不織布は、引張伸度が400%以上、50%伸長回復率が90%以上と優れた伸縮性を備えているものの、目付当り3～4 gf程度の引裂強度しか確保することができなかった。

## 【0059】

また、表2から分かるように、ショアーア硬度が92以上であるが、水分率が150 ppm以上の熱可塑性ポリウレタンを使用した比較例3のポリウレタン弹性纖維不織布は、熱可塑性ポリウレタンのビカット軟化温度とコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度との差が35℃以上になるような条件下で製造されていても、目付当り5.5 gf以上の高い引裂強度を確保することができず、特に、350 ppmと水分率の高い熱可塑性ポリウレタンを使用した比較例4では、上述したようにメルトブロー紡糸 자체が不可能となる。

## 【0060】

また、ショアーア硬度が92以上、水分率が150以下の熱可塑性ポリウレタンを使用した場合でも、熱可塑性ポリウレタンのビカット軟化温度とコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度との差が35℃以下になるような条件下で製造された比較例5及び比較例6のポリウレタン弹性纖維不織布は、表2に示すように、目付当り5.5 gf以上の高い引裂強度を確保することができなか

った。

#### 【0061】

以上のように、引張伸度が100%以上、50%伸長回復率が75%以上という優れた伸縮性能を備え、かつ、目付当り5.5 g f以上という高い引裂強度を備えたポリウレタン弹性纖維不織布を得るために、ショアーA硬度が92以上で水分率が150 ppm以下の熱可塑性ポリウレタンを使用すると共に、メルトブロー紡糸を行う際のフィラメントの集積点温度が、熱可塑性ポリウレタンのビカット軟化温度より35°C以上低い温度になるように設定することが重要なポイントであることが分かる。

#### 【0062】

以下、本発明のポリウレタン弹性纖維不織布を使用した合成皮革の実施例について説明する。

#### 【0063】

##### (実施例9)

離型紙に貼着された厚さ30 μmの乾式ウレタンシートからなる合成皮革用表皮層の上に、C-4010(大日本インキ株式会社製)100重量部、コロネートL(日本ポリウレタン工業株式会社製)8重量部、アクセルS(大日本インキ株式会社製)5重量部、溶剤(メチルエチルケトン/トルエン)40重量部(20/20重量部)からなるウレタン系接着剤を85g/m<sup>2</sup>塗布し、次いで、80°Cで連続乾燥して溶剤を除去し、次いで、基材層として実施例1のポリウレタン弹性纖維不織布を重ね合わせ、圧着ローラでニップして接着剤を適度に不織布に押し込んだ後、60°Cで24時間熱処理し、最後に離型紙を剥がして合成皮革を得た。なお、使用した合成皮革用表皮層の物性を表3に示す。

#### 【0064】

【表3】

厚み [mm]		0.03
目付 [g/m <sup>2</sup> ]		22
引張強度 [gf/2cm]	(タテ)	1000
	(ヨコ)	540
引張伸度 [%]	(タテ)	230
	(ヨコ)	140
引裂強度 [gf/目付]	(タテ)	3.2
	(ヨコ)	2.7
50%伸張回復率 [%]	(タテ)	91
	(ヨコ)	91

## 【0065】

## (実施例10)

基材層として実施例2のポリウレタン弹性纖維不織布を使用した点を除いて、実施例9と同様の方法で合成皮革を製造した。

## 【0066】

## (実施例11)

実施例9で使用した合成皮革用表皮層の上に、UD-760（大日精化工業株式会社製）100重量部、UD架橋剤（大日精化工業株式会社製）15重量部、UD-102反応促進剤（大日精化工業株式会社製）10重量部、溶剤（N,N-ジメチルホルムアミド/メチルエチルケトン）50重量部（25/25重量部）からなる反応性ウレタン接着剤を125g/m<sup>2</sup>塗布し、次いで、連続式乾燥機を使用し、乾燥機の入口部、中央部、出口部をそれぞれ60℃、80℃、100℃に設定して連続乾燥を行うことにより溶剤を除去し、次いで、100℃に加熱した状態で基材層として実施例8のポリウレタン弹性纖維不織布を熱圧着し、ロール状態に巻き取った。そのロールを60℃で24時間保持して反応性ウレタン接着剤を反応させた後、離型紙を剥がして合成皮革を得た。

## 【0067】

## (比較例7)

基材層として比較例1のポリウレタン弹性纖維不織布を使用した点を除いて、実施例9と同様の方法で合成皮革を製造した。

【0068】

(比較例8)

基材層として比較例2のポリウレタン弾性繊維不織布を使用した点を除いて、実施例9と同様の方法で合成皮革を製造した。

【0069】

(比較例9)

基材層として、40デニール10フィラメントの6-ナイロン糸で編んだハーフトリコットを使用した点を除いて、実施例9と同様の方法で合成皮革を製造した。

【0070】

(比較例10)

1. 2デニールのナイロン短纖維からなるウェブにニードルパンチを施し、次いで、熱収縮処理を行った後、18%濃度のウレタン溶液で含浸処理を行い、乾燥して伸びの大きいナイロン糸不織布を得た。このナイロン糸不織布を厚み0.8mmにスライスした。このスライスされた不織布を基材層として使用する以外は、実施例11と同様に表皮層を貼り付けて合成皮革を製造した。

【0071】

上述した各実施例及び各比較例の合成皮革について、目付、引張強度、引張伸度、引裂強度及び50%伸長回復率を測定し、その結果を表4に示した。なお、合成皮革の厚み、目付はJIS K 6505、引張強度及び引張伸度はJIS K 6550、50%伸張回復率は不織布の場合と同様の方法、引裂強度はJIS K 6550に記載の方法でそれぞれ測定した。

【0072】

【表4】

		実施例9	実施例10	実施例11	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
		乾式クリソート	乾式クリソート	乾式クリソート	乾式クリソート	乾式クリソート	乾式クリソート	乾式クリソート
表皮層	素 材	厚み [mm]	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	厚み [mm]	目付 [g/m <sup>2</sup> ]	22	22	22	22	22	22
接着層	素 材	厚み [mm]	ウレタン系 接着剤	ウレタン系 接着剤	ウレタン系 接着剤	ウレタン系 接着剤	ウレタン系 接着剤	ウレタン系 接着剤
	厚み [mm]	目付 [g/m <sup>2</sup> ]	0.06	0.06	0.09	0.06	0.06	0.09
基材層	種類	厚み [mm]	ルタジ不織布 (実施例1)	ルタジ不織布 (実施例2)	ルタジ不織布 (実施例8)	ルタジ不織布 (比較例1)	ルタジ不織布 (比較例2)	ルタジ不織布 (比較例1)
	厚み [mm]	目付 [g/m <sup>2</sup> ]	0.33	0.34	0.93	0.32	0.32	0.34
物性	引張強度 [kgf/cm]	厚み [mm]	175	175	358	175	175	180
	引張強度 [kgf/cm]	目付 [g/m <sup>2</sup> ]	(7)	2.2	2.6	4.0	1.3	1.6
	引張強度 [%]	(7)	(7)	1.8	2.0	4.2	1.3	1.6
	引張強度 [gf/目付]	(7)	(7)	280	230	260	450	400
	50%伸張回復率 [%]	(7)	(7)	270	240	290	450	350

## 【0073】

表4から分かるように、本発明のポリウレタン弹性纖維不織布（実施例1、2、8）を基材層として使用した実施例9、実施例10及び実施例11の合成皮革は、引張伸度が100%以上、50%伸長回復率が75%以上と優れた伸縮性能を備えており、しかも、目付当り2.5gf以上という高い引裂強度を備えているが、比較例1、2のポリウレタン弹性纖維不織布を基材層として使用した比較例7及び比較例8の合成皮革では、優れた伸縮性を備えているものの十分な引張強度及び引裂強度を確保することができなかった。

## 【0074】

また、ハーフトリコットを基材層として使用した比較例9の合成皮革は、ナイロンフィラメントの特徴である、高い引張強度と引裂強度を確保することができたが、引張伸度が低く、伸長回復率が著しく低い伸縮性能の悪い合成皮革となつた。さらに、ナイロン系不織布を基材層として使用した比較例10は、ヨコ方向の引張伸度が130%であり、高い引裂強度を確保することができたが、50%伸長回復率の悪い合成皮革となつた。

## 【0075】

なお、上述した実施例では、表皮層として乾式ウレタンシートを使用しているが、発泡ウレタンシート、塩化ビニルシート、ナイロン系エラストマーシートを使用することもできる。但し、リサイクル等を考慮すると、表皮層及び基材層の双方が同種素材であることが望ましいので、本発明のポリウレタン弹性纖維不織布を基材層として使用する場合は、ウレタンシートからなる表皮層を使用することが望ましい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた伸縮性能を備えていると共に高い引裂強度を兼ね備えたポリウレタン弹性纖維不織布及びその製造方法並びにそのポリウレタン弹性纖維不織布を使用した合成皮革を提供する。

【解決手段】 ショアーA硬度が92以上の熱可塑性ポリウレタン弹性体を150ppm以下に脱水後、溶融紡糸すると共に高速気流に随伴させて噴射し、ビカット軟化温度より35℃以上低い温度下でシート状に堆積、積層することによって、引張伸度が100%以上、50%伸長回復率が75%以上、目付当りの引裂強度が5.5g/f以上である、ポリウレタン系弹性纖維フィラメントが相互に溶融接着されたポリウレタン弹性纖維不織布が得られる。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [00000952]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

氏 名 鐘紡株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [596154239]

1. 変更年月日 1996年10月 3日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区梅田一丁目2番2号  
氏 名 カネボウ合纏株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**